

<p>94-016957/03 SOLVAY INTEROX GMBH 92.07.06 92DE-4222109 (94.01.13) C01B 15/013, B01J 39/04, 41/04, 47/12 Highly pure hydrogen peroxide prodn. for use in semiconductor technology - by removing inorganic impurities in distilled soln. with membrane of ion exchange resin particles in desensitising polymer matrix C94-007997</p>	<p>A91 E36 J01 L03 SOLV 92.07.06 *DE 4222109-A1 92.07.06 92DE-4222109 (94.01.13) C01B 15/013, B01J 39/04, 41/04, 47/12 Highly pure hydrogen peroxide prodn. for use in semiconductor technology - by removing inorganic impurities in distilled soln. with membrane of ion exchange resin particles in desensitising polymer matrix C94-007997</p>	<p>A(12-W11A) E(31-E) J(1-D4) L(4-C26) contains less than 100, esp. 10-50 ppb residual metal ions. It is contacted with and pref. filtered through (IV) contg. cation exchange (II) and then (IV) contg. anion exchange (II). (IV) contains 70-95 (wt.%) (II) particles, pref. of styrene-DVB copolymer. (III) is PTFE.</p>	<p>EXAMPLE A 'Bio-Rex' (RTM) cation exchange membrane (VA) with an active area of 17.5 cm<sup>2</sup>, contg. a strongly acid cation exchange resin, was stretched in a housing of high pressure polyethylene and regenerated with highly pure aq. HCl soln. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prep'd. by the anthraquinone process was conc. to 70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an Al column, diluted to 56% with demineral- ised water, conc. to 85% by distn. in a borosilicate glass column, diluted to 56% and distilled for a third time in a borosilicate glass column, giving a top prod. (IIIA) contg. 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (IIIA) was filtered through (VA) at 150 bar and a rate of ca. 1 ml/min.cm<sup>2</sup> into a PVDF vessel. Before/after filtration, the concn. of metal cations was 1.5/max. 0.5 ppb Al, 3.2/1.- ppb Ca, 2.1/max. 0.5 ppb Cd, 1.0/max, 0.5 ppb Co, 0.8/max. 0.5 ppb Cr, 0.7/max. 0.5 ppb Cu, 1.2/max. 0.5 ppb Fe, 3.0/max. 0.5 ppb K, DE4222109-A+</p>
<p>Prodn. of highly pure H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (I), suitable for use in semi- conductor technology, involves purifying H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contg. only small amts. of dissolved inorg. impurities with an ion exch- ange resin (II). The novelty is that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (III) purified by distn. is contacted with membranes (IV) contg. (II) particles, embedded in a matrix of a polymer (V) contg. no ion exchange functional gps.</p>	<p>USE/ADVANTAGES (I) has the high purity required for the prodn. of 16 MB chips. The use of (IV), in which (II) is desensitised with (V), avoids the danger of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to OH radicals and decomposition reactions between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (II). PREFERRED COMPOSITION (III), pref. distilled through a borosilicate glass column.</p>		

3.8/max. 0.5 ppb Li, 2.0/max. 0.5 ppb Mg, 0.4/max. 0.5 ppb Mn, 1.0/max. 0.5 ppb Mo, 3.2/max. 0.9 ppb Na, 3.7/max. 0.9 ppb Ni, 0.8/max. 0.5 ppb Pb and 6.4/0.5 ppb Zn. On heating to 100 deg. C, the amt. of O<sub>2</sub> evolved from a 25 ml sample was 0.27/0.25 ml/min. (6pp0016STEDWGNo0/0)

Adnl. Data: HONIG H, GEIGEL S

DE4222109-A



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 22 109 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 01 B 15/013**  
B 01 J 47/12  
B 01 J 39/04  
B 01 J 41/04  
// B 01 J 39/20,41/14

②1 Aktenzeichen: P 42 22 109.9  
②2 Anmeldetag: 6. 7. 92  
④3 Offenlegungstag: 13. 1. 94

DE 42 22 109 A 1

⑦1 Anmelder:  
Solvay Interlox GmbH, 82049 Höllriegelskreuth, DE

⑦2 Erfinder:  
Honig, Helmut, 8191 Gelting, DE; Geigel, Siegfried,  
8190 Wolfratshausen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von hochreinem Wasserstoffperoxid für die Mikroelektronik

⑤7 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem für die Verwendung in der Halbleitertechnik geeignetes Wasserstoffperoxid. Hierbei wird destillativ vorgereinigtes Wasserstoffperoxid mit einer ionenaustauschenden Membran, welche Partikel eines Ionenaustauscherharzes in einer Matrix aus einem keine funktionellen Gruppen enthaltenden Polymer eingebettet enthält, in Kontakt gebracht. Es werden hochreine Wasserstoffperoxidlösungen erhalten, die die Reinheitsanforderungen für die Herstellung von 16 MB-Chips erfüllen.

DE 42 22 109 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 11. 93 308 062/144

7/50

BEST AVAILABLE COPY

stammen. Ein derartiges Wasserstoffperoxid enthält noch geringe Restmengen von ionischen anorganischen Metallverunreinigungen wie Metallkationen (beispielsweise Aluminium-, Eisen-, Zink- und Calcium-Ionen) sowie auch Anionen (beispielsweise Chlorid und Phosphat). In dem destillativ vorgereinigten Wasserstoffperoxid ist der Gehalt an diesen ionischen Verunreinigungen durch eine technisch unproblematische, bequem durchführbare und auch für die Gewinnung größerer vorgereinigter Wasserstoffperoxidemengen geeignete Destillation bereits so weitgehend vermindert worden, daß der individuelle Gehalt an einzelnen Metallkationen im Bereich von jeweils unter 5 ppb liegt, und der Gesamtgehalt an Anionen im Bereich von unter 500 ppb liegt. Angesichts dieser schon sehr niedrigen Gehalte an anorganischen Restverunreinigungen in dem destillativ vorgereinigten Wasserstoffperoxid ist es als überraschend anzusehen, daß durch das einfache erfindungsgemäße Reinigungsverfahren der Gehalt an den für die Reinheitsanforderungen kritischen sogenannten "Schlüsselementen" wie Natrium, Magnesium, Aluminium, Calcium, Eisen, Zink und Kalium noch weiter gesenkt werden kann.

Die destillative Reinigung von Wasserstoffperoxid, insbesondere von nach dem Anthrachinon-Prozeß hergestelltem Wasserstoffperoxid, wird im Stand der Technik im allgemeinen durch Destillation in Aluminium- oder Edelstahlkolonnen durchgeführt. Hierbei wird das Wasserstoffperoxid auf Konzentrationen von beispielsweise etwa 70 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingestellt. Derartiges handelsübliches Wasserstoffperoxid könnte auch bereits nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt und weiter aufgereinigt werden. Da jedoch diese Wasserstoffperoxid-Qualität, die auch als sogenanntes "Einfachdestillat" bezeichnet wird, noch zu hohe Mengen an ionischen anorganischen Verunreinigungen enthält, unterwirft man zweckmäßigerweise das Einfachdestillat nach Verdünnung mit entmineralisiertem Wasser, beispielsweise bis zu einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von etwa 50 bis 60 Gew.-%, einer weiteren Destillation in einer Glaskolonne. Man erhält so als Kopfprodukt (= sogenanntes "Zweifachdestillat") ein etwa 30 bis 35 gew.-%iges Wasserstoffperoxid, das dann zur weiteren erfindungsgemäßen Reinigung mit den Ionenaustauscherharz enthaltenden Membranen in Kontakt gebracht werden kann.

Vorteilhafterweise wird jedoch nicht das vorstehende "Zweifachdestillat" eingesetzt sondern ein sogenanntes "Dreifachdestillat". Dieses "Dreifachdestillat" wird erhalten, indem man zunächst aus der vorstehenden zweiten Destillation das mit 85 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt anfallende Bodenprodukt entnimmt und mit entmineralisiertem Wasser auf einen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt von 50 bis 60 Gew.-% verdünnt. Dieses verdünnte Wasserperoxid-Bodenprodukt wird dann einer nochmaligen Destillation in einer Glaskolonne unterworfen, wobei das "Dreifachdestillat" als Kopfprodukt mit einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von ebenfalls etwa 30 bis 35 Gew.-% anfällt. Dieses "Dreifachdestillat" enthält im allgemeinen Verunreinigungen mit den vorgenannten Metallen nur noch in Mengen von jeweils unter 5 ppb.

Es ist sehr vorteilhaft, bei der vorstehenden Destillation zur Gewinnung von Zweifach- bzw. Dreifachdestillat Glaskolonnen aus Borsilikatglas einzusetzen. Sämtliche Leitungen und Verbindungen der Destillationsanlage, welche mit Wasserstoffperoxid in Kontakt kommen können, bestehen vorteilhaft aus Polyethylen oder Polyvinylidenfluorid. Durch Verwendung einer derartigen Destillationsanlage werden besonders günstige Reinigungseffekte erzielt und bereits besonders metallkationenarme Wasserstoffperoxid-Ausgangslösungen für das erfindungsgemäße Verfahren bei der destillativen Vorreinigung erhalten.

Die zur Reinigung des destillativ vorgereinigten Wasserstoffperoxides erfindungsgemäß verwendeten Membranen enthalten Partikel eines Ionenaustauscherharzes in einer Matrix aus einem chemisch inerten, keine funktionellen Gruppen enthaltenden Polymeren. Als chemisch inertes Matrixpolymer eignet sich insbesondere Polytetrafluorethylen. Das Verhältnis von Ionenaustauscherharzpartikeln zu Matrixpolymer kann zwischen 70 : 30 und 95 : 5 betragen. Als günstig erweisen sich beispielsweise Membranen welche  $90 \pm 2$  Gew.-% Ionenaustauscherharz in einer Polytetrafluorethylenpolymer-Matrix enthalten. Als ionenaustauschende Harze kommen an sich bekannte Kationenaustauscherharze und Anionenaustauscherharze in Frage. Als geeignet erweisen sich insbesondere Ionenaustauscherharze auf der Basis von Styrolcopolymerisaten, insbesondere Copolymerisate auf der Basis von Styrol und Divinylbenzol, welche als funktionelle Gruppen für den Kationenaustausch Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, und für den Anionenaustausch basische Gruppen, insbesondere quarternäre Ammoniumgruppen enthalten. So erweisen sich beispielsweise Ionenaustauschermembranen, welche  $90 \pm 2$  Gew.-% an Partikeln eines Ionenaustauscherharzes auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren und  $10 \pm 2$  Gew.-% einer Polytetrafluorethylenmatrix enthalten, als besonders geeignet. Zweckmäßigerweise werden Membranen mit einer Harzbedicke von 0,5 bis 0,75, insbesondere ca. 0,6 mm und einer nominalen Porengröße von 0,40 bis 0,50  $\mu$  eingesetzt. Günstigerweise kann die Austauschkapazität derartiger Ionenaustauschermembranen im Bereich von 0,05 bis 0,07 Milliäquivalent pro  $\text{cm}^2$  für Anionenaustauschermembranen und im Bereich von 0,13 bis 0,15 Milliäquivalent pro  $\text{cm}^2$  für Kationenaustauschermembranen liegen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das destillativ vorgereinigte Wasserstoffperoxid für eine zur Entfernung der Verunreinigungen ausreichende Zeit mit den Ionenaustauschermembranen in Kontakt gebracht. Da das Wasserstoffperoxid, insbesondere ein Dreifachdestillat, bereits soweit vorgereinigt ist, daß nur noch sehr geringe Mengen an Verunreinigungen vorliegen, werden nur sehr kurze Kontaktzeiten benötigt. Hierzu kann das Destillat mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,5 bis 1,2 ml/min/ $\text{cm}^2$  durch die Membran filtriert werden. Die Filtration kann zweckmäßigerweise bei einem Druck von ca. 50 bis 300, insbesondere 100 bis 200 bar, bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Wichtig für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß alle während der Reinigung eingesetzten Geräte und Behälter aus geeigneten Materialien bestehen, damit das hochreine Wasserstoffperoxid nicht durch z. B. Metallionen usw. aus den Behältern oder Rohrleitungen nachträglich wieder verunreinigt wird. Als geeignete Materialien für Behälter und Rohrleitungen eignen sich insbesondere Borsilikatglas, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid und Hochdruckpolyethylen. Vor Verwendung der Austauschermembranen empfiehlt es sich, diese mit hochreiner wäßriger Salzsäure- bzw. Natriumhydroxidlösung zu regenerieren. Selbstverständlich können die Austauschermembranen auch nach Beladung wieder regeneriert werden.

Durch die Erfindung wird ein besonders einfaches und vorteilhaftes Verfahren zur Reinigung von destillativ vorgereinigtem Wasserstoffperoxid für die Anwendung in der Mikroelektronik bereitgestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich hierbei insbesondere dadurch aus, daß es gelingt, in unerwarteter und überraschend einfacher Weise den Gehalt an Metallionen, insbesondere den Gehalt an Schlüsselementen wie Natrium, Magnesium, Aluminium, Calcium, Eisen, Zink und Kalium, zu senken. Darüber hinaus weist erfindungsgemäß gereinigtes Wasserstoffperoxid eine erhöhte Stabilität auf. Das erfindungsgemäß gereinigte Wasserstoffperoxid erfüllt die hohen Anforderungen an die Reinheit, wie sie zur Herstellung von 16 MB-Chips einzuhalten sind. Aufgrund des phlegmatisierend wirkenden Matrixpolymer in der Ionenaustauschermembran und der nur geringen Kontaktzeit des Wasserstoffperoxids mit dem Ionenaustauscherharz wird die Gefahr einer Zersetzung von Wasserstoffperoxid unter Hydroxylradikalbildung und damit einer zersetzenden Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxid und dem Ionenaustauscherharz in einfacher Weise vermieden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu beschränken.

Zur Demonstration der Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden in den nachfolgenden Beispielen das folgende Wasserstoffperoxid und die folgenden Membranen eingesetzt sowie folgende Analysemethoden verwendet:

#### Wasserstoffperoxid:

Als Wasserstoffperoxid-Ausgangslösung wurde ein sogenanntes "Dreifachdestillat" mit etwa 30 Gew.-%  $H_2O_2$ -Gehalt aus einer Destillation in Borsilikatglaskolonnen eingesetzt. Diese Ausgangslösung wurde hergestellt, indem ein aus dem Anthrachinon-Verfahren erhaltenes Wasserstoffperoxid zunächst durch Destillation in einer Aluminiumkolonne auf einem  $H_2O_2$ -Gehalt von etwa 70 Gew.-% konzentriert wurde. Das erhaltene etwa 70 gew.-%ige Wasserstoffperoxid wurde dann mit entmineralisiertem Wasser auf eine Konzentration von etwa 56 Gew.-%  $H_2O_2$  verdünnt und in einer Borsilikatglaskolonne erneut destilliert, wobei man etwa 85 gew.-%iges Wasserstoffperoxid-Bodenprodukt erhielt. Das Wasserstoffperoxid-Bodenprodukt wurde auf einen  $H_2O_2$ -Gehalt von etwa 56 Gew.-% verdünnt und dann einer nochmaligen Destillation in einer Borsilikatglaskolonne unterworfen. Als Kopfprodukt erhielt man ein Wasserstoffperoxid mit etwa 35 Gew.-%  $H_2O_2$  (= "Dreifachdestillat"), welches als Ausgangslösung für das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren eingesetzt wurde.

#### Membranen:

Als ionenaustauschende Membranen wurden Membranen verwendet, welche Partikel aus einem Ionenaustauscherharz auf Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat-Basis in einer Polytetrafluorethylen-Matrix enthielten und die folgenden Eigenschaften besaßen:

Zusammensetzung: 90 Gew.-% ionenaustauschendes Harz und 10 Gew.-% Polytetrafluorethylen-Matrix, funktionelle Gruppen: quarternäre Ammoniumgruppen in anionenaustauschenden Membranen und  $H-SO_3$ -Gruppen in kationenaustauschenden Membranen.

Porengröße: ca. 0,45  $\mu$

pH-Stabilität: im Bereich von pH 1 bis 14

möglicher Arbeitstemperaturbereich: 0 bis 50°C.

Insbesondere wurden kommerziell erhältliche Ionenaustauschermembranen verwendet welche von der Firma Bio-Rad Laboratories unter dem Warenzeichen Bio-Rex® mit den Typenbezeichnungen AG50 und AG1 vertrieben werden.

#### Analysen:

Der jeweilige Gehalt an Metallkationen in dem Wasserstoffperoxid wurde durch Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (IPC-MS) bzw. mit Atomadsorptionsspektroskopie (GF-AAS) sowie photometrisch bzw. mit Hilfe von ionenselektiven Elektroden ermittelt.

#### Beispiel 1

Eine Bio-Rex® Kationenaustauschermembran der Firma Bio-Rad mit einer aktiven Fläche von 17,5 cm<sup>2</sup>, welche ein stark saures kationenaustauschendes Harz enthielt, wurde in ein Gehäuse aus Hochdruckpolyethylen eingespannt. Die Membran wurde mit hochreiner wäßriger Salzsäurelösung regeneriert. Anschließend wurde das vorstehend beschriebene Wasserstoffperoxid-"Dreifachdestillat" bei einem Druck von 150 bar mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 1 ml/min/cm<sup>2</sup> durch die Membran filtriert.

Das Filtrat wurde in einem Gefäß aus Polyvinylidenfluorid aufgefangen und auf seinen Gehalt an Metallkationen durch Massenspektroskopie (IPC-MS) bzw. Atomadsorptionsspektroskopie (GF-AAS) analysiert. Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Zusätzlich zu der Analyse des Gehaltes an Metallkationen wurde die Stabilität der Wasserstoffperoxidlösungen vor (= "Dreifachdestillat") und nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens als Stabilitätsverlust (ml  $O_2$ /min) bestimmt. Der Stabilitätsverlust gibt hierbei die Menge des entwickelten Sauerstoffs in ml für eine 25 ml-Probe bei 100°C an.

Das Ergebnis ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Wasserstoffperoxid- ausgangslösung 30 % (Dreifachdestillat)	Wasserstoffperoxid 30 % nach erfindungsgemäßer Reinigung
a) Verunreinigungen Kationen in ppb		
Al	1,5	< 0,5
Ca	3,2	1,0
Cd	2,1	< 0,5
Co	1,0	< 0,5
Cr	0,8	< 0,5
Cu	0,7	< 0,5
Fe	1,2	< 0,5
K	3,0	< 0,5
Li	3,8	< 0,5
Mg	2,0	< 0,5
Mn	0,4	< 0,5
Mo	1,0	< 0,5
Na	3,2	0,9
Ni	3,7	0,9
Pb	0,8	< 0,5
Zn	6,4	< 0,5
b) Stabilitätsver- lust in ml Sauer- stoff pro Minute	0,27	0,25

Beispiel 2

Das aus Beispiel 1 erhaltene gereinigte Wasserstoffperoxid wurde analog der in Beispiel 1 beschriebenen Methode nochmals über eine anionenaustauschende Membran filtriert. Es wurde eine stark basische anionenaustauschende Bio-Rex®-Membran verwendet, welche vorher mit hochreiner Natriumhydroxidlösung regeneriert worden war. Der Gehalt an Anionen in dem Wasserstoffperoxid wurde photometrisch vor und nach der Filtration durch die anionenaustauschende Membran bestimmt. Ebenso wurde der Stabilitätsverlust vor und nach der Filtration durch die anionenaustauschende Membran bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	Wasserstoffperoxid- ausgangslösung 30 % (Produkt des Bsp. 1)	Wasserstoffperoxid 30 % nach erfindungsgemäßer Reinigung
a) Verunreinigungen Anionen in ppm		
Cl	2	< 0,2
PO <sub>4</sub>	5	< 1,0
b) Stabilitätsverlust in ml Sauerstoff pro Minute	0,25	0,20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem, für die Verwendung in der Halbleitertechnik geeignetem Wasserstoffperoxid durch weiteres Aufreinigen von nur geringe Mengen gelöster anorganischer Verunreinigungen enthaltendem Wasserstoffperoxid mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes, **dadurch gekennzeichnet**, daß man destillativ vorgereinigtes Wasserstoffperoxid mit Membranen, welche Partikel eines Ionenaustauscherharzes in einer Matrix aus einem keine ionenaustauschenden funktionellen Gruppen enthaltenden Polymer eingebettet enthalten, in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein destillativ vorgereinigtes Wasserstoffperoxid mit einem Restgehalt an metallionischen Verunreinigungen von weniger als 100 ppb, insbesondere in einem Bereich von 10 bis 50 ppb, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wasserstoffperoxid eingesetzt wird, welches durch Destillation über eine Borsilikatglassäule vorgereinigt wurde.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das destillativ vorgereinigte Wasserstoffperoxid mit einer ein Kationenaustauscherharz enthaltenden Membran in Kontakt gebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das destillativ vorgereinigte Wasserstoffperoxid nacheinander mit einer ein Kationenaustauscherharz enthaltenden Membran und mit einer ein Anionenaustauscherharz enthaltenden Membran in Kontakt gebracht wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das destillativ vorgereinigte Wasserstoffperoxid durch die Membranen filtriert wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Membranen eingesetzt werden, welche 70 bis 95 Gew.-% Ionenaustauscherharzpartikel enthalten.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Membranen eingesetzt werden, in welchen die Ionenaustauscherharzpartikel in eine Matrix aus Polytetrafluoräthylen eingebettet sind.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Membranen eingesetzt werden, welche als Ionenaustauscherharze Copolymerisate auf Basis von Styrol und Divinylbenzol enthalten.